

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 199 25 430 A 1

51 Int. Cl.⁶:
C 30 B 25/00
H 05 B 33/14

21 Aktenzeichen: 199 25 430.3
22 Anmeldetag: 2. 6. 99
43 Offenlegungstag: 9. 12. 99

30 Unionspriorität:
981262 03. 06. 98 FI
71 Anmelder:
Planar Systems Inc., Espoo, FI
74 Vertreter:
FUCHS, MEHLER, WEISS & FRITZSCHE, 81545
München

72 Erfinder:
Härkönen, Gitte, Espoo, FI; Kervinen, Tomi, Espoo,
FI; Soininen, Erkki, Espoo, FI; Törnqvist, Runar,
Kauniainen, FI; Vasama, Kirsi, Järvenpää, FI; Glanz,
Mario, 10365 Berlin, DE; Schumann, Herbert, 12307
Berlin, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren zum Wachsenlassen von Dünnschicht-Elektrolumineszenz-Strukturen

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Wachsenlassen einer Cer-dotierten SrS-Leuchtstoffschicht mittels Atomschicht-Epitaxie-Verfahren. Gemäß der Erfindung wird eine metallorganische Cer-Verbindung, die mindestens einen Liganden vom Cyclopentadienyl-Typ enthält, als eine Vorstufe für das Dotierungsmittel Cer verwendet. Die Cer-Verbindungen vom Cyclopentadienyl-Typ können als ALE-Vorstufen bei Substrattemperaturen von etwa 400°C verwendet werden, ohne daß während der Verarbeitung eine thermische Zersetzung beobachtbar ist.

DE 199 25 430 A 1

DE 199 25 430 A 1

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft licht-emittierende Leuchtstofffilme mit gleichförmiger und heller Emission. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Herstellen von Cer-dotierten SrS-Leuchtstoffschichten für Dünnfilm-Elektrolumineszenz-Vorrichtungen.

Beschreibung des Standes der Technik

Flache Dünnfilm-Elektrolumineszenz-(TFEL)-Anzeigetafeln bzw. Displays werden in Anwendungen eingesetzt, bei denen ein weiter Sichtwinkel, ein breiter Temperaturbereich und eine zerklüftete Struktur von Bedeutung sind. Sämtliche gelbemittierenden monochromen und rot- und grün-emittierenden mehrfarbigen TFEL-Displays, die heutzutage auf dem Markt sind, basieren auf dem licht-emittierenden Leuchtstoff ZnS:Mn.

Große Anstrengungen wurden und werden noch unternommen, um einen blau-emittierenden TFEL-Leuchtstoff zu entwickeln, der notwendig ist, um ein Vollfarben-TFEL-Display zu realisieren. Der am vielversprechendste Leuchtstoff für diesen Zweck ist SrS:Ce (R. C. Törmqvist, TFEL "Color by White", SID 1997 DIGEST, S. 855), der ein breites Emissionsspektrum aufweist, das von der blauen Spektralregion bis zur roten mit einem Maximum nahe 500 nm reicht.

Die Struktur des Vollfarben-TFEL-Displays enthält die ZnS:Mn- und SrS:Ce-Leuchtstoffe aufeinander geschichtet. Die Primärfarben werden erhalten, indem in der Vorderseite Farbfilter verwendet werden. Dieses sog. "Color-by-White"-TFEL-Konzept wird sowohl in Direktlicht-Displays (direct view display) als auch in Vollfarben-TFEL-Displays mit aktiver Matrix (active matrix full color TFEL display), die in der Entwicklung sind, verwendet.

SrS:Ce-Dünnfilme sind hergestellt worden durch physikalische Gasphasenabscheidungstechniken wie beispielsweise thermisches Verdampfen (unter Bedingungen der Molekülstrahl-Epitaxie oder der sog. Hot-Wall-Deposition), Elektronenstrahl-Verdampfung und Sputtern, durch chemische Gasphasenabscheidungstechniken wie metallorganische CVD (chemical vapor deposition) und Atomschicht-Epitaxie (im folgenden als "ALE", atomic layer epitaxy, abgekürzt), und durch Mischtechniken wie Epitaxie mittels chemischer Strahlen und reaktive Verdampfung. Beste Ergebnisse im Sinne von Punktluminanz und Punktlichtleistungseffizienz sind mittels Molekülstrahl-Epitaxie (MBE) erreicht worden (K. O. Velthaus, B. Huttel, U. Troppenz, R. Herrman und R. Mauch, New deposition process for very blue and bright SrS:Ce, Cl TFEL-devices, SID 1997 DIGEST, S. 411). In diesen Vorrichtungen wird eine zusätzliche Co-Dotierung durchgeführt mit Chlor, Mangan und Silber, mit dem Ziel, die Stöchiometrie und Kristallinität der SrS-Matrix zu verbessern und auch um eine Ladungskompensation für die Ce³⁺-Dotierung (mittels Ag⁺) zu erreichen. Ausgangsmaterialien sind Sr, S, CeCl₃, Mn und Ag. Die Möglichkeiten, den Produktionsmaßstab dieses Verfahren zu vergrößern, sind nicht bekannt. Ziemlich gute Ergebnisse sind mit gesputtertem und mit mittels Elektronenverdampfung abgeschiedenem SrS:Ce erreicht worden. Bei MOCVD sind Sr(thd)₂ und Ce(thd)₄ (wobei die Abkürzung thd für 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandionat steht) zum Wachsenlassen von SrS:Ce-EL-Filmen verwendet worden (R. Hiskes, S.A. DiCarolis, R. Müller-Mach V. Mazzi, K. Nauka

und G. O. Müller, A Novel deposition Method for Thin Film Electroluminescent Devices, Extended Abstracts, 1st Int. Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, San Diego, 1995, S. 137), es sind jedoch keine bemerkenswerten Ergebnisse berichtet worden. Eine verbesserte SrS:Ce-TFEL-Leistung ist postuliert worden, wenn Bis(cyclopentadienyl)-Strontium, Sr(Cp)₂ und Ce(thd)₄ anstelle von Sr(thd)₂ und Ce(thd)₄ verwendet worden sind, und zwar aufgrund des höheren Dampfdruckes und einer besseren Kontrollierbarkeit von Sr(Cp)₂ (US-Patent Nr. 5,496,582, Mizutani K. et al.). Im Stand der Technik sind lediglich qualitative Ergebnisse angegeben.

Bislang sind die besten SrS:Ce-Elektrolumineszenz-Dünnfilme mittels dem ALE-Verfahren unter Verwendung von Sr(thd)₂, Ce(thd)₄ und Schwefelwasserstoff als Vorstufen hergestellt worden (E. Soininen, M. Leppänen, und A. Pakkala, Bright and stable electroluminescent device based on SrS:Ce, 13th International Display Research Conference 1993, S. 233). Dieses Verfahren ist zur Herstellung von Mehrfarben-Dünnfilm-Elektrolumineszenz-Displays verwendet worden (M. Leppänen, G. Härkönen, A. Pakkala, E. Soininen und R. Törmqvist, Broadband double layer phosphor for an inverted filtered PGB electroluminescent display, 13th International Display Research Conference 1993, S. 229, Haaranen et al., 521(x3) × 256 RGB multicolor TFEL display based on "Color by white", STD 1997 Digest S. 883, und Harju et al., Bright 320(x3) × 240 RGB TFEL display based on "Color by white", SID 1997 Digest S. 859). Beim Wachsen des Leuchtstofffilms wird die Oberfläche sequentiell Sr(thd)₂-Dampf und Schwefelwasserstoff ausgesetzt, wobei zuerst der Sr-Reaktant auf der Oberfläche adsorbiert wird und nachfolgend mit H₂S reagiert, wobei das Wirtsmaterial, SrS, wächst. Das Dotierungsmittel wird zu der Struktur zugegeben, indem die SrS-Oberfläche sequentiell Ce(thd)₄ und Schwefelwasserstoff periodisch ausgesetzt wird.

Bei der Herstellung von EL-Anzeigetafeln ist eine gute Gleichförmigkeit des abgeschiedenen Dünnfilms wesentlich, und zwar sowohl vom Gesichtspunkt der Herstellungskosten als auch der Leistung bzw. Qualität der Anzeigetafel. Das Hauptproblem bei TFEL-Farbanzeigetafeln, die mittels ALE hergestellt wurden, war das starke Luminanzprofil des SrS:Ce-Filmes, wenn z. B. Ce(thd)₄ zum Dotieren mit Cer verwendet wird, insbesondere aufgrund einer reduzierten Luminanz im Gaseinlaßteil des Substrates. Es wird angenommen, daß dies an den Hafteigenschaften und den thermischen Zersetzungseigenschaften der Vorstufe liegt, wenn sie das Substrat erreicht, oder an der Inkorporation schädlicher Additive, die mittels der Vorstufe zur Oberfläche transportiert werden. Dem nicht-idealen Verhalten von SrS:Ce bezüglich der Gleichförmigkeit ist nachgegangen worden, und es wurde gefunden, daß dieses hauptsächlich auf der verwendeten Ce-Vorstufe beruht.

Ein zweites Problem ist, daß typische bislang verwendete Cer-Vorstufen bei der Temperatur und dem Druck, die für eine geeignete Flüchtigkeit benötigt werden, sämtlich einen festen Zustand aufwiesen, was vom Gesichtspunkt des Herstellungsverfahrens wenig erwünscht ist. Um eine mögliche Partikel-Kontaminierung zu vermindern und auch um die Arbeitskosten zum minimieren, wären flüssige und gasförmige Quellen bevorzugt.

ALE ist ein wirkungsvolles Abscheidungsverfahren, um das Verhältnis Dotierungsmittel/Wirt in den Filmen bzw. Schichten genau abzustimmen, da eine Molekülschicht-Genauigkeit erreicht werden kann, indem das Dotierungsmittel in eine gewünschte Position im Inneren des Wirtsmaterials gebracht werden kann, und zwar in Wachstumsrichtung senkrecht zur Substratoberfläche. Dies ist verwendet wor-

den, um die Kristallinität des Wirtsmaterials durch planares Dotieren zu verbessern (Härkönen G. et al., Green emitting thin film electroluminescent device grown by Atomic Layer Epitaxy, SID 1990 Digest S. 232). Es ist schwieriger, die Konzentration des Dotierungsmittels in der Dotierungsebene parallel zur Substratoberfläche zu kontrollieren, da in einem solchen Fall die Oberflächenkonzentration von der Adsorption/Desorptions-Kinetik der Vorstufe, dem Anhaften an der Oberfläche, der Reaktivität und der thermischen Stabilität abhängt. Im Falle von Ce ist weniger als die Adsorption einer Monoschicht erwünscht. Falls Wechselwirkung zwischen benachbarten Ce-Ionen stattfindet, verschiebt sich die Farbe in Richtung höherer Wellenlängen. Ce diffundiert bei den verwendeten Temperaturen ($< 520^{\circ}\text{C}$) nicht thermisch in den SrS-Wirt und somit sollte der Überschuss der Vorstufe von der Oberfläche entfernt werden oder es sollte mit einem schwachen Materialpuls begonnen werden. Eine gute Gleichförmigkeit kann mit einer thd-Vorstufe nicht erreicht werden.

Flüchtige, thermisch stabile, andererseits jedoch ausreichend reaktive Vorstufen für Ce sind nicht im Übermaß vorhanden. Verschiedene β -Diketonate und Amidkomplexe, die getestet wurden, haben keine ausreichende Luminanz erzeugt, ganz zu schweigen von einer akzeptablen Luminanzgleichförmigkeit, in den mittels ALE gezüchteten SrS:Ce. Mit anderen Verfahren (R. H. Mauch, K. O. Velthaus, G. Bilger und H. W. Schock, High efficiency SrS, SrCe:CeCl₃ based thin film electroluminescent devices, J. Cryst. Growth 117 (1992) 964-968) ist gezeigt worden, daß durch Herabsetzen des Ce-Gehaltes die Blaukomponente verstärkt werden kann. Es war nicht möglich, dies mit der Ce(thd)₄-Vorstufe zu realisieren.

Zusammenfassung der Erfindung

Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, die Leistung, insbesondere die Luminanz-Gleichförmigkeit von SrS:Ce-Filmen, die mittels Atomschicht-Epitaxie (ALE) gezüchtet bzw. wachengelassen wurden, zu verbessern, indem Cer-Verbindungen verwendet werden, die bislang nicht verwendet worden sind.

Ein anderes Ziel der Erfindung ist es, ein neues Verfahren zum Herstellen lichtemittierender Leuchtstofffilme bereitzustellen.

Ein drittes Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, eine neue Verwendung von Cyclopentadienyl-Verbindungen bereitzustellen.

Diese und andere Ziele werden, zusammen mit deren Vorteilen aus bekannten Verfahren, die aus der folgenden Beschreibung ersichtlich werden, durch die im folgenden beschriebene und beanspruchte Erfindung erreicht.

Die folgende Erfindung basiert auf der Verwendung einer metallorganischen Cer-Verbindung, die mindestens einen Liganden vom Cyclopentadienyl-Typ als eine Vorstufe für Cer enthält, das als ein Dotierungsmittel für SrS-Leuchtstoffschichten verwendet wird, die mittels Atomschicht-Epitaxie-Verfahren wachsen gelassen werden. Überraschenderweise wurde gefunden, daß Cyclopentadienyl-Vorstufen für Ce ein Adsorptions-Desorptions-Verhalten zeigen, das für gute ALE-Dotierungsmittel-Vorstufen an der Substratoberfläche erwünscht ist, wobei die Menge an Ce auf der Substratoberfläche kontrolliert werden kann. Durch die Verwendung von Cyclopentadienyl-Verbindungen für Ce können die zuvor genannten Nachteile des Standes der Technik überwunden werden; die Dotierung ist kontrollierter und die Leistung des SrS:Ce-Filmes ist verbessert.

Spezifischer wird die vorliegende Erfindung durch die kennzeichnenden Teile der Ansprüche 1 und 5 gekennzeichnet.

net.

Mit der vorliegenden Erfindung werden beträchtliche Vorteile erreicht. So wurden während des Testens verschiedener Vorstufen und der Analyse der Ergebnisse der Filme realisiert, daß Cer-Verbindungen vom Cyclopentadienyl-Typ als ALE-Vorstufen bei Substrattemperaturen von etwa 400°C ohne beobachtbare thermische Zersetzung während der Verarbeitung verwendet werden können. Dies wurde durch Messen der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Konzentrationen in den gewachsenen SrS:Ce-Filmen mittels Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS) gemessen, wobei erwiesen wurde, daß die Konzentration dieser Verunreinigungen nicht höher war als in Bezugsbeispielen ohne Cer-Dotierung. Ein weiterer Beweis, der die gute thermische Stabilität unterstützt, ist die gleichförmige Cer-Konzentration über der Substratfläche, die man erhält, wenn diese Cer-Verbindungen verwendet werden (s. Beispiel 3).

Das Luminanzniveau wird erhöht und die Luminanzgleichförmigkeit wird wesentlich verbessert. Der Farbton kann kontrollierbar geändert werden und das Verfahren ist robust.

Es wurde auch gefunden, daß trotz der Tatsache, daß die Cer-Verbindungen von Cyclopentadienyl-Typ sehr empfindlich auf Sauerstoff und Feuchtigkeit reagieren, es möglich ist, sie in ALE-Produktionseinrichtungen zu verwenden. Ein vorteilhaft einfaches und kostengünstiges inertes Ladesystem ist entwickelt worden und an der ALE-Produktionseinrichtung befestigt (s. Fig. 2).

Darüber hinaus liegen einige der Cer-Verbindungen vom Cyclopentadienyl-Typ bei ihren Verdampfungstemperaturen vorteilhafterweise in flüssigem Zustand vor, was potentielle partikelinduzierte Verluste bei der Produktausbeute minimiert.

Als nächstes wird die Erfindung mit Hilfe einer ausführlichen Beschreibung und unter Bezugnahme auf eine Reihe von Arbeitsbeispielen näher beschrieben.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

In den beigelegten Zeichnungen ist Fig. 1 eine Querschnittsansicht der Dünnschicht-Elektrolumineszenz-Vorrichtung, die die Schichtstruktur Leuchtstoff/Dielektrikum/Elektrode gemäß einer erfindungsgemäßen Ausführungsform zeigt;

Fig. 2 eine schematische Darstellung, die angibt, wie eine inerte Ladeausführungsform zusammen mit einem ALE-Reaktor verwendet wird, um die Handhabung von luftempfindlichen Vorstufen beim Aufwachsenlassen des in den Beispielen beschriebenen EL-Films zu ermöglichen;

Fig. 3 zeigt den Luminanzlevel und die Luminanzgleichförmigkeit über das Substrat, wobei Ce(thd)₄- und Ce(tmCp)₃-Vorstufen auf eine in Beispiel 1 beschriebene Weise verwendet werden;

Fig. 4 zeigt die CIE 1931 Farbkoordinaten und Luminanzen von SrS:Ce-EL-Vorrichtungen zeigt, die wie in Beispielen 2 und 3 beschrieben hergestellt wurden; und

Fig. 5 zeigt die Variation der Ce-Konzentration in den SrS:Ce-Dünnschichten über das Substratglas vom Einlaßteil ("Quelle" bzw. "Source") zum Auslaßteil ("saugen" bzw. "Suktion")

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

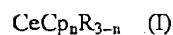
Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zum Wachsenlassen elektrolumineszenter SrS:Ce-Dünnschichten bzw. -schichten. Die Einzelheiten des neuen Verfahrens werden wie folgt beschrieben:

Das Wachsenlassen des SrS:Ce-Dünnschichtes wird mittels des

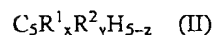
ALE-Verfahrens durchgeführt, d. h. es wird eine gepulste Zufuhr der ursprünglichen Anion- und Kation-Reaktanten in einer alternierenden Sequenz verwendet, um zu verhindern, daß die Oberfläche des in der Reaktionskammer befindlichen Substrates gleichzeitig beiden ursprünglichen Reaktanten ausgesetzt wird. Der Dünnschicht-Wachstumsprozeß umfaßt Wachstumsstufen von Strontiumsulfid-Schichten, gefolgt von einer Cer-Dotierungsstufe, wobei sämtliche Stufen in alternierenden Sequenzen wiederholt werden, bis die gewünschte Schicht- bzw. Filmdicke erhalten wurde. Details des ALE-Verfahrens sind in den US-Patenten Nr. 4,058,430 und 4,389,973 beschrieben, die hiermit unter Bezugnahme aufgenommen werden.

Die Temperatur bei den Züchtungsverfahren ist kontrolliert und hoch genug eingestellt, um zu verhindern, daß die Vorstufe auf der Substratoberfläche kondensiert, ist jedoch gleichzeitig ausreichend niedrig, um eine thermische Zersetzung im wesentlichen zu verhindern. Die Substrattemperatur beträgt für SrS:Ce-Züchtungsverfahren typischerweise zwischen 250 und 450°C. Die Oberflächenreaktionen finden bei einem niedrigen Druck im Bereich von 0,1 bis 10 torr statt.

Eine flüchtige Sr-Verbindung wird zusammen mit H₂S als eine Sr-Vorstufe verwendet, um SrS zu bilden und eine Ce-Vorstufe vom Cyclopentadienyl-Typ wird verwendet, um den SrS-Wirt zu dotieren. Die Ce-Vorstufe weist im allgemeinen die Formel (I)



auf, in der R für einen Kohlenwasserstoffrest steht, n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist und Cp für einen Rest der Formel (II)



steht, in der x und y jeweils unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 5 stehen, x+y=z und z ≤ 5 und R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander für eine niedrige Alkylgruppe stehen, zweckmäßigerweise eine C₁-C₇-Alkylgruppe, vorzugsweise C₁-C₆, insbesondere C₁-C₅, wobei C₁-C₄- bzw. C₁-C₃ ganz besonders bevorzugt ist.

Die vorliegende Erfindung umfaßt somit eine Cer-Vorstufe des Cyclopentadienyl-Typs einschließlich MonoCp-, DiCp- und TriCp-Verbindungen von Cer. Vorzugsweise ist die Ce-Vorstufe eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe aus Tricyclopentadienyl- und alkyl-substituierten Tricyclopentadienyl-Derivaten von Cer. Beispiele sind Tetramethyl- und Isopropyl-substituierte Ce-tricyclopentadienyl-Verbindungen.

Die Einleitung luftempfindlicher Vorstufen in die ALE-Produktionseinrichtung (Reaktor) wird inert durchgeführt, indem ein inertes Ladesystem verwendet wird, das aus einer N₂-Kabine und einem flexiblen Befestigungsschlauch am Quellenende des ALE-Reaktors, die speziell für diesen Zweck modifiziert worden sind, besteht.

Mit der vorliegenden Erfindung kann eine Dünnschicht-Elektrolumineszenz-Komponente hergestellt werden, die ein Substrat umfaßt, das Glas, ein keramisches Material, z. B. Al₂O₃ oder Silizium, sein kann, und zwar mit oder ohne einer Diffusionsbarrierschicht, je nach Wahl des Substrates. Der erste und zweite ausgerichtete bzw. abgegliche Satz von gemusterten Elektroden (patterned) wird aus einem leitenden Material hergestellt, z. B. Indiumzinnoxid, dotiertem Zinkoxid, Al, W oder Mo. Die isolierenden Schichten zwischen den Elektroden und der licht-emittie-

renden Schicht bestehen aus einem Metalloxid oder verschiedenen Metalloxiden oder einer Kompositstruktur von Metalloxiden, z. B. Aluminiumoxid-Titanoxid-Mehrschicht-Strukturen, Al_xTi_yO_z, Tantaloxid und Strontiumtitanoxid. Die SrS:Ce-Schicht wird mittels der zuvor beschriebenen Technik abgeschieden. Andere licht-emittierende Schichten, z. B. ZnS:Mn können unter und/oder über der SrS:Ce-Schicht zugefügt werden, um zusammen eine mehrschichtige lichtemittierende Leuchtstoffschicht zu bilden, wobei zwischen den Leuchtstoffschichten ggfs. eine Isolatorschicht verwendet wird. Vorzugsweise wird eine zusätzliche Isolatorschicht z. B. der zuvor verwendeten Zusammensetzung zwischen der Cer-dotierten Leuchtstoffschicht und der zusätzlichen Leuchtstoffschicht abgeschieden. Die zusätzliche Leuchtstoffschicht kann ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus SrS:Ce; SrS:X; SrS:Ce,X, wobei X eines oder mehrere zusätzliche Dotierungsmittel sind; und ZnS:Mn.

Die erste Leuchtstoffschicht kann ein Co-Dotierungsmittel Z enthalten. Das Co-Dotierungsmittel Z kann ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Na, K, F, Cl, Ga und Ag.

Zusammenfassend umfaßt eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens zum Wachsenlassen einer licht-emittierenden Dünnschicht-Elektrolumineszenz-Komponente mit einer Cer-dotierten Leuchtstoffschicht auf einem Substrat mittels Atomschicht-Epitaxie-Verfahren unter Verwendung flüchtiger Verbindungen als Vorstufen für die Cer-dotierte Leuchtstoffschicht, die folgenden Schritte:

- 30 - Bereitstellen eines Substrates;
- Bilden eines ersten Satzes von Elektroden auf dem Substrat;
- Bilden einer ersten Isolatorschicht auf den Elektroden;
- 35 - Wachsenlassen einer Leuchtstoffschicht auf der ersten Isolatorschicht;
- Dotieren der Leuchtstoffschicht mit Cer unter Verwendung einer metallorganischen Cerverbindung, die mindestens einen Liganden vom Cyclopentadienyl-Typ umfaßt;
- 40 - Bilden einer zweiten Isolatorschicht auf der Leuchtstoffschicht; und
- Bilden eines zweiten Satzes von Elektroden auf der zweiten Isolatorschicht.

Die folgenden, nicht einschränkenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung:

Beispiel 1

Vergleich zwischen mittels ALE gezüchteten SrS:Ce-TFEL-Vorrichtungen, wobei entweder ein β-Diketonato-Komplex oder eine Cyclopentadienyl-Verbindung als Cer-Vorstufe verwendet wurden

Die SrS:Ce-TFEL-Vorrichtungen wurden gemäß Fig. 1 hergestellt durch Abscheiden einer Al₂O₃-Ionen-Diffusionsbarriere 2 auf einem Natronkalk-Substrat 1. Ein transparenter ITO-Leiter 3 wird oben auf der Barrierschicht abgeschieden und mittels eines lithographischen Verfahrens mit einem Muster versehen. Eine dielektrische Kompositschicht 4 aus Al_xTi_yO_z wird mittels ALE auf der ITO-Elektrode wachsen gelassen. Die lichtemittierende SrS:Ce-Leuchtstoffschicht 5 wird mittels ALE bei 400°C und bei einem Druck von 1,0 torr im Falle A aus Sr(thd)₂, Ce(thd)₄ und H₂S und im Falle B aus Sr(thd)₂, Ce(tmcp)₃ und H₂S oben auf der unteren dielektrischen Schicht wachsen gelassen. Die Wachstumssequenz für die Leuchtstoffschicht ist, daß N

Zyklen von $\text{Sr}(\text{thd})_2$ und H_2S sequentiell auf die Substratoberfläche unter Bildung von SrS gepulst werden und danach M Zyklen des Pulses der Ce -Vorstufen gefolgt von einem H_2S -Puls auf die Oberfläche geleitet werden. Diese Sequenzen werden L mal wiederholt, um die gewünschte Leuchtstoffdicke zu erhalten. Oben auf der Leuchtstoffschicht wird mittels ALE eine dünne Al_2O_3 -Schicht 6 wachsen gelassen, auf der eine ähnliche obere dielektrische Schicht von $\text{Al}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 7 mittels ALE abgeschieden wird. Oben auf diesem Filmstapel wird eine Al-Elektrode 8 abgeschieden und gemustert. Die Elektroden werden mit einer Spannungsquelle 9 verbunden.

Wenn das luftempfindliche $\text{Ce}(\text{tmCp})_3$ in den ALE-Reaktor geladen wird, wird ein inertes Ladungssystem verwendet, das in Fig. 2 gezeigt ist. Die Cyclopentadienyl-Vorstufe 11 wird zuerst in die mit N_2 gefüllte Kabine 12 gegeben und die N_2 -Kabine wird einem starken N_2 -Strom (15 SLM) ausgesetzt, um einen leichten Überdruck und ein kontinuierliches Spülen durch die N_2 -Kabine 12 zu erzeugen. Wenn die Atmosphäre im Inneren der Glove-Box einen genügend niedrigen Sauerstoff/Wasserdampf-Gehalt aufweist, wird die luftempfindliche Vorstufe in das Quellenrohr 13 geladen, das üblicherweise für den ALE-Reaktor 10 verwendet wird. Den Druck im Inneren des ALE-Reaktors läßt man durch Stickstoffzufuhr leicht über den Atmosphärendruck ansteigen und lediglich einen kleinen Flansch 14 vor dem Pumprohr 15, das mit der Pumpe 20 verbunden ist, läßt man durch den N_2 -Druck, der sich im Inneren des Reaktors aufbaut, sich zur Luft hin öffnen. Dies bildet einen Luftabschluß für den Reaktor. Vom ALE-Quellenrohr, das die gewünschte Vorstufe enthält, kann von der N_2 -Kabine 12 der ALE-Reaktor-Quellenofen 16 beladen werden, indem die Quellenendschleuse 17 in die N_2 -Kabine geöffnet wird und indem das Quellenrohr in den Reaktor durch einen flexiblen Schlauch 18 und ein Anschlußstück 19 installiert wird, das die N_2 -Kabine mit dem ALE-Reaktor 10 verbindet.

Im Falle A, wenn die $\text{Ce}(\text{thd})_4$ -Vorstufe verwendet wird, sind die optimalen Verfahrensparameter $N=80$, $M=1$ und $L=185$. Im Falle B, wenn $\text{Ce}(\text{tmCp})_3$ für Ce verwendet wird, sind die Parameter für $N=40$, $M=1$ und $L=371$. Dies ist um zu gewährleisten, daß der gesamte Ce -Gehalt für die beiden Fälle gleich bleibt, nämlich bei etwa 0,25 at.-%, was mittels eines kalibrierten Röntgenstrahl-Fluoreszenzspektrometers (XRF) bestimmt wurde.

Fig. 3 zeigt die Luminanzergebnisse beider Wachstumstypen A und B und die Entwicklung der Luminanzwerte über das Substrat in Richtung des Gasflusses, wobei "Quelle" sich auf den Einlaßteil bezieht, wo die Vorstufen zuerst auf die Gläser auftreffen und "Suktion bzw. Absaugen" den Auslaßteil, wo die Vorstufen zuletzt auf die Gläser auftreffen. In der Messungsanordnung werden die Komponenten bei einer gepulsten Spannung bei 60 Hz angetrieben und die Luminanz L_{50} wird bestimmt als die Luminanz bei 50 V oberhalb einer Schwellenspannung, bei der die Luminanz von 5 cd/m^2 erreicht ist.

Im Fall B, bei dem eine Vorstufe vom Cyclopentadienyl-Typ verwendet wird, beträgt die Luminanzungleichförmigkeit, die definiert wird als $\text{LNU} = ((L_{\text{max}} - L_{\text{min}}) / L_{\text{max}}) \cdot 100\%$, wobei L_{max} und L_{min} die maximale und minimale Luminanz über das verwendete $195 \text{ mm} \times 265 \text{ mm}$ Substrat bedeuten, 16%, wogegen sie im Falle A, bei dem eine β -Diketonato-Vorstufe verwendet wurde, die Luminanzungleichförmigkeit 59% beträgt. Die durchschnittliche Luminanzhöhe im Falle B beträgt 120 cd/m^2 , wogegen sie im Falle A lediglich 75 cd/m^2 beträgt, und zwar aufgrund einer starken Abnahme der Luminanz insbesondere an dem "Quellen"-Teil des Substrates.

Dieses Beispiel beweist, daß die Verwendung einer Vor-

stufe vom Cyclopentadienyl-Typ für Ce , z. B. $\text{Ce}(\text{tmCp})_3$, eine bessere Luminanzleistung erreicht wird, als wenn eine Vorstufe vom β -Diketonato-Typ, z. B. $\text{Ce}(\text{thd})_4$, verwendet wird. Die Luminanzhöhe wird erhöht und die Luminanzgleichförmigkeit wird verbessert.

Beispiel 2

Verschiebung der $\text{SrS}:\text{Ce}$ -Emissionsfarbe gegen Blau durch Kontrollieren des Dotierungsverhältnisses der $\text{Ce}(\text{Cp})_3$ -Vorstufe

Es wurden $\text{SrS}:\text{Ce}$ -EL-Vorrichtungen unter ähnlichen Bedingungen, auf ähnliche Weise und in ähnlichen Dicken und Zusammensetzungen hergestellt wie die in Beispiel 1 beschriebenen, mit der Ausnahme, daß als die Ce -Vorstufe $\text{Ce}(\text{Cp})_3$ verwendet wurde. In diesem Beispiel ist $M=1$, $N=20$, 40 oder 80 und $L=742$, 371 bzw. 186. Die Dotierungskonzentrationen sind daher $\text{Ce}:\text{Sr}=1:20$, $1:40$ und $1:80$.

Die Ce -Konzentrationen in den gewachsenen $\text{SrS}:\text{Ce}$ -Filmen betrugen 0,4, 0,2 und 0,1 at.-%, was mittels kalibrierten Röntgenstrahl-Fluoreszenzmessungen bestimmt wurde. Die Luminanz L_{50} , die auf ähnliche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben gemessen wurde, betrug in allen diesen drei Vorrichtungen in etwa 90 cd/m^2 .

Fig. 4 zeigt die CIE 1931 Farbkoordinaten und Luminanzen von $\text{SrS}:\text{Ce}$ -EL-Vorrichtungen. Die Dreiecke stellen die Farbkoordinaten dar und das Nebenbild in der unteren rechten Ecke die Luminanz L_{40} mit drei verschiedenen $\text{Ce}:\text{Sr}$ -Dotierungsverhältnissen. Die Quadrate stellen die Farbkoordinaten dar und das Nebenbild in der oberen linken Ecke die Luminanz L_{40} mit fünf verschiedenen Ce -Pulsdauern unter Verwendung eines Dotierungsverhältnisses von $\text{Ce}:\text{Sr}$ von $1:40$.

Wie aus Fig. 4 hervorgeht, waren die CIE 1931 Farbkoordinaten (0,33, 0,54), (0,30, 0,53) und (0,28, 0,51) in den Vorrichtungen mit $\text{Ce}:\text{Sr} = 1:20$, $1:40$ bzw. $1:80$. Somit wurde eine Blauverschiebung, die etwa 12 nm der dominanten Wellenlänge der Emission entspricht, ohne Luminanzverlust erreicht.

Es ist möglich, das $\text{Ce}:\text{Sr}$ -Pulsverhältnis zu verwenden, um den Emissionsfarbton auch in $\text{SrS}:\text{Ce}$ -Vorrichtungen zu kontrollieren, die mit $\text{Ce}(\text{thd})_4$ hergestellt wurden. Eine ähnliche Blauverschiebung ist jedoch mit einem Luminanzverlust von mehr als 50% verbunden.

Dieses Beispiel beweist, daß durch die Verwendung des $\text{SrS}:\text{Ce}$ -Abscheidungsverfahrens gemäß einer erfindungsgemäßen Ausführungsform man die Farbe der EL-Emission nach Blau verschieben kann, und zwar ohne einen Verlust der Gesamtluminanz, d. h. man kann die Blauluminanz erhöhen. Durch Verwendung des bekannten $\text{SrS}:\text{Ce}$ -Abscheidungsverfahrens auf der Basis von $\text{Ce}(\text{thd})_4$ kann eine derartige Blauluminanzhöhung durch einfaches Verändern des $\text{Ce}:\text{Sr}$ -Pulsverhältnisses nicht erreicht werden.

Beispiel 3

Verschiebung der $\text{SrS}:\text{Ce}$ -Emissionsfarbe nach Blau durch Kontrollieren der Dosislänge der $\text{Ce}(\text{Cp})_3$ -Vorstufe

Es wurden $\text{SrS}:\text{Ce}$ -EL-Vorrichtungen unter ähnlichen Bedingungen, auf ähnliche Weise und in ähnlichen Dicken und Zusammensetzungen hergestellt wie die in Beispiel 1 beschriebenen, mit der Ausnahme, daß der letzte wachsen gelassene Isolator lediglich ein 100 nm dickes Al_2O_3 und die Dotierungsmittel-Vorstufe $\text{Ce}(\text{Cp})_3$ war. $\text{Ce}(\text{Cp})_3$ und H_2S wurden in den Reaktor gepulst, wobei eine Sequenz verwen-

det wurde, in der $N=40$, $M=1$ und $L=186$. In diesem Satz von Experimenten wurde die $Ce(Cp)_3$ -Pulszeit variiert von 0,05 bis 0,5 s. Es wird angenommen, daß dies der Grund ist für einen Differenzfaktor von 2 bis 3 in der gesamten $Ce(Cp)_3$ -Dosierung.

Die Ce-Konzentrationen in den gewachsenen $SrS:Ce$ -Filmen wurden von drei Positionen auf den Substratgläsern aus gemessen, d. h. in einer "Source"-Position (Einlaßteil, wo die Vorstufen zuerst auf die Gläser auftreffen), in einer "Mitte- bzw. Center"-Position und in einer "Suktion"-Position (Auslaßteil, wo die Vorstufen zuletzt auf die Gläser auftreffen). Die Ergebnisse sind in Fig. 5 angegeben. In Fig. 5 sind die Ergebnisse von fünf Durchgängen mit verschiedenen Ce-Pulsdauern und einem festen $Ce:Sr$ -Dotierungsverhältnis von 1 : 40 angegeben, wie in Beispiel 3 beschrieben ist. Die Luminanz L_{50} , auf ähnliche Weise gemessen wie in Beispiel 1 beschrieben ist, betrug etwa 100 cd/m^2 in sämtlichen dieser drei Vorrichtungen (siehe Fig. 4).

Die CIE 1931 Farbkoordinaten sind ebenfalls in Fig. 4 dargestellt. Eine Blauverschiebung, die etwa 4 nm in der dominanten Wellenlänge der Emission entspricht, wird ohne Luminanzverlust erreicht. Es ist möglich, die Ce-Vorstufendosierung zu verwenden, um den Emissionsfarbton auch in $SrS:Ce$ -Vorrichtungen zu verändern, die mit $Ce(thd)_4$ hergestellt wurden, jedoch nicht in einer kontrollierbaren Weise. Eine ähnliche Blauverschiebung ist jedoch mit einem Luminanzverlust von mehr als 50% und einer starken Ungleichförmigkeit der Ce-Konzentration und Luminanz über die Substratfläche verbunden.

Die Beispiele 2 und 3 zeigen, daß durch die Verwendung des $SrS:Ce$ -Abscheidungsverfahrens gemäß einer erfindungsgemäßen Ausführungsform es zwei Wege gibt, die Farbe der EL-Emission ohne Luminanzverlust nach Blau zu verschieben, d. h. durch Erhöhen der Sr -Vorstufe und H_2S -Pulszahl zwischen jedem Ce-Dosierungsereignis und durch Herabsetzen der Länge des Ce-Vorstufen-Pulses. Beispiel 3 beweist darüber hinaus, daß es die Erfindung ermöglicht, daß man recht gleichförmige Ce-Verteilungen in den Dotierungsebenen von $SrS:Ce$ über große Substratflächen bei unterschiedlichen Ce-Konzentrationen er-Abscheidungsverfahrens auf der Basis von $Ce(thd)_4$ ist nicht demonstriert worden; wie man Ce bei niedrigen Ce-Konzentrationen gleichförmig in Dotierungsebenen abscheiden kann.

Beispiel 4

Verwendung von Co-Dotierung zusammen mit Vorstufen des Cyclopentadienyl-Typs

Das Ziel der Natrium-Co-Dotierung ist es, das Ladungs-mißverhältnis zwischen Ce^{3+} und Sr^{2+} in dem SrS -Wirt zu kompensieren.

Es wurden $SrS:Ce,X$ -EL-Vorrichtungen auf ähnliche Weise und unter ähnlichen Bedingungen wie denen, die in Beispiel 1 beschrieben sind, hergestellt. Der licht-emittierende $SrS:Ce$ -Leuchtstoff wurde mit X co-dotiert, das in diesem Beispiel ein Natriumion ist. Die Wachstumssequenz für die Leuchtstoffschicht war, daß N Zyklen von $Sr(thd)_2$ und H_2S sequentiell auf die Substratoberfläche gepulst wurden, um SrS herzustellen und danach M Zyklen des $Ce(Cp)_3$ -Pulses, gefolgt von einem H_2S -Puls auf die Oberfläche geleitet wurden. Der Leuchtstoff-Dünnschicht wurde fortgesetzt mit L Zyklen SrS und auf diesen wurden K Schichten $Na(thd)$ und H_2S sequentiell gepulst. Diese Sequenzen wurden P mal wiederholt, um die gewünschte Leuchtstoff-Filmdicke zu erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Wachsenlassen einer Cer-dotierten SrS -Leuchtstoffschicht mittels Atomschicht-Epitaxieverfahren, umfassend die Verwendung einer metallorganischen Cer-Verbindung, die mindestens einen Liganden vom Cyclopentadienyl-Typ als eine Vorstufe für das Dotierungsmittel Cer enthält.

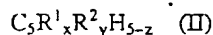
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Ce-Vorstufe die Formel (I)



aufweist, in der R für einen Kohlenwasserstoffrest steht,

n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, und

Cp für einen Rest der Formel (II)



steht, in der

x und y jeweils unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 5 stehen,

$x+y=z$ und $z \leq 5$, und

R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander für eine niedrige Alkylgruppe stehen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Ce-Vorstufe eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe aus Tricyclopentadienyl- und alkyl-substituierten Tricyclopentadienyl-Derivaten von Cer, umfaßt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Ce-Vorstufe ausgewählt ist aus Tetramethyl- und Isopropyl-substituierten Ce-tricyclopentadienyl-Verbindungen.

5. Verfahren zum Wachsenlassen einer licht-emittierenden Dünnschicht-Elektrolumineszenz-Komponente mit einer Cer-dotierten Leuchtstoffschicht auf einem Substrat mittels Atomschicht-Epitaxieverfahren, wobei flüchtige Verbindungen als Vorstufen für die Cer-dotierte Leuchtstoffschicht verwendet werden, umfassend

- Bereitstellen eines Substrates;
- Bilden eines ersten Satzes von Elektroden auf dem Substrat;
- Bilden einer ersten Isolatorschicht auf den Elektroden;
- Wachsenlassen einer Leuchtstoffschicht auf der ersten Isolatorschicht;
- Dotieren der Leuchtstoffschicht mit Cer unter Verwendung einer metallorganischen Cerverbindung, die mindestens einen Liganden vom Cyclopentadienyl-Typ umfaßt;
- Bilden einer zweiten Isolatorschicht auf der Leuchtstoffschicht; und
- Bilden eines zweiten Satzes von Elektroden auf der zweiten Isolatorschicht.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Glas, keramischen Materialien und Silizium.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, wobei die Elektroden ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Indiumzinnoxid, dotiertem Zinkoxid, Al, W, Mo und Legierungen davon und Kompositmaterialien.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, wobei die Isolatorschichten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid-Titanoxid-Mehrschichtstrukturen, Tantalexid und Strontium-Titan-Oxid.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, wobei

die Leuchtstoffschicht eine SrS:Ce-Schicht umfaßt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, wobei die Elektrolumineszenz-Komponente mindestens eine zusätzliche Leuchtstoffschicht aufweist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die zusätzliche Leuchtstoffschicht unter oder über der Cer-dotierten Leuchtstoffschicht abgelagert ist. 5

12. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die zusätzlichen Leuchtstoffschichten als eine oder mehrere Mehrschichtstrukturen mit der Cer-dotierten Leuchtstoffschicht ausgebildet sind. 10

13. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, wobei eine zusätzliche Isolatorschicht zwischen der Cer-dotierten Leuchtstoffschicht und der zusätzlichen Leuchtstoffschicht abgeschieden wird. 15

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, wobei die zusätzliche Leuchtstoffschicht ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus SrS:Ce; SrS:X; SrS:Ce,X; wobei X eines oder mehrere Dotierungsmittel ist; und ZnS:Mn. 20

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei die erste Leuchtstoffschicht ein Co-Dotierungsmittel Z enthält.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 oder 15, wobei das Co-Dotierungsmittel Z ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Na, K, F, Cl, Ga und Ag. 25

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei die ALE-Reaktion in einem Reaktorraum durchgeführt wird, der mit einem Source-Ofen für die Zufuhr flüchtiger Vorstufen der Leuchtstoffschicht zu dem Reaktorraum verbunden ist, darüber hinaus umfassend die Zufuhr der flüchtigen Vorstufe von Cer aus einem inerten Ladesystem, das eine N₂-Kabine umfaßt, die mit dem ALE-Reaktor-Source-Ofen mittels eines flexiblen Schlauches und eines Verbindungsstückes verbunden ist. 30 35

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

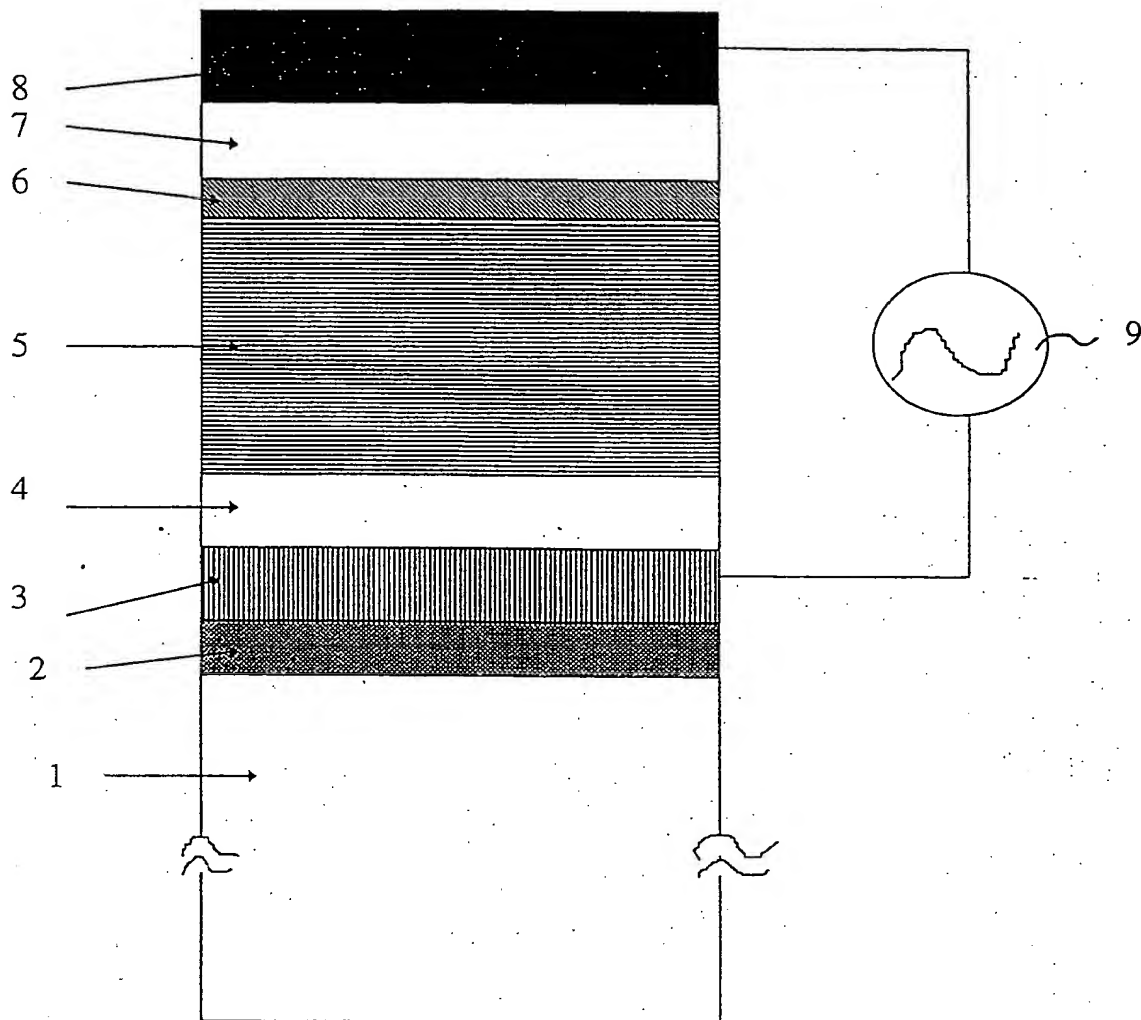


Fig. 1

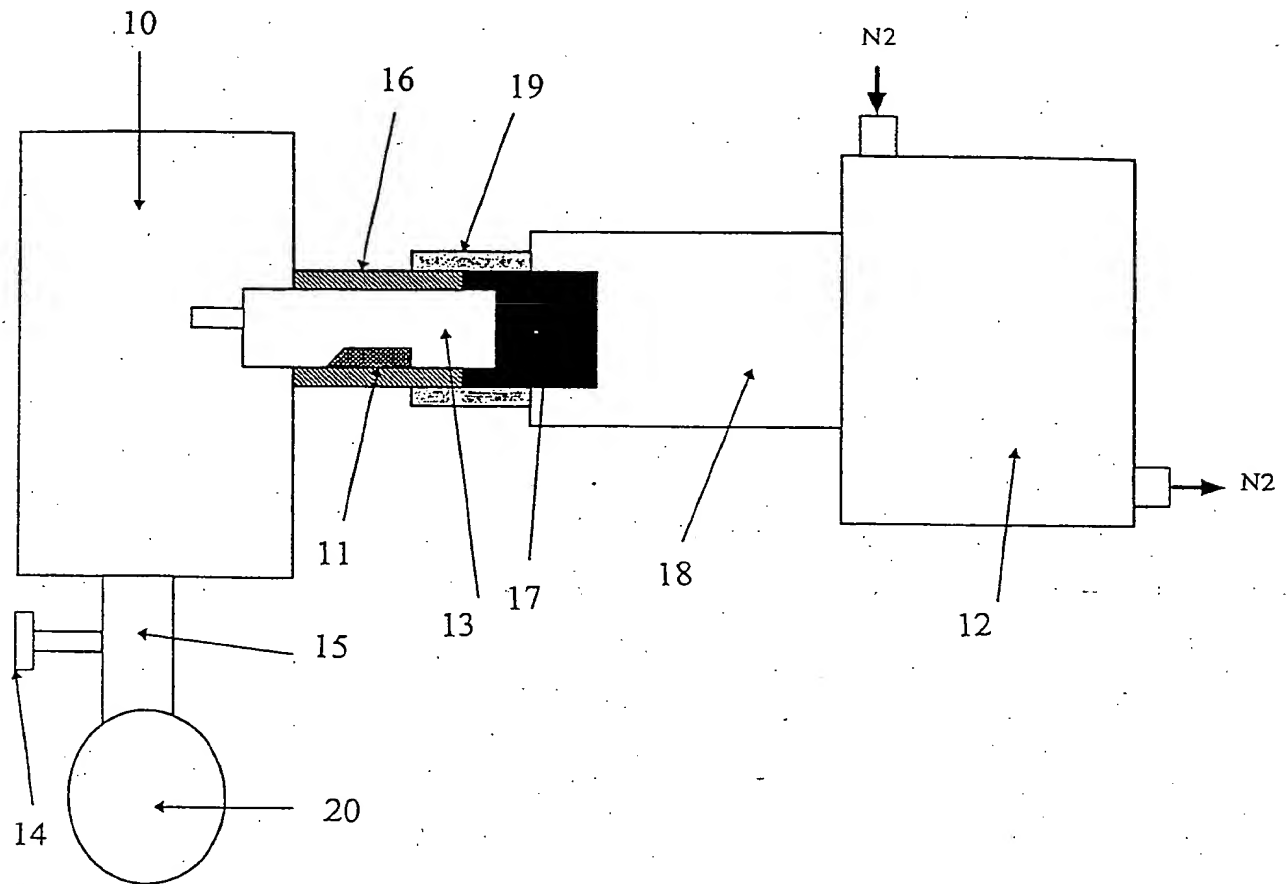


Fig. 2

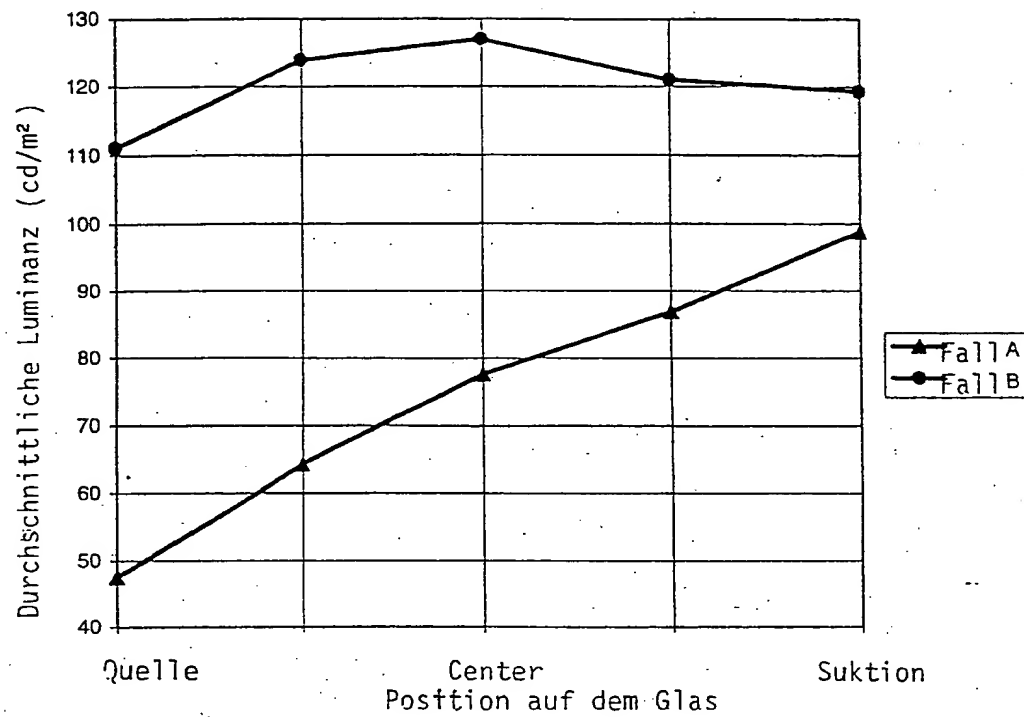


Fig. 3

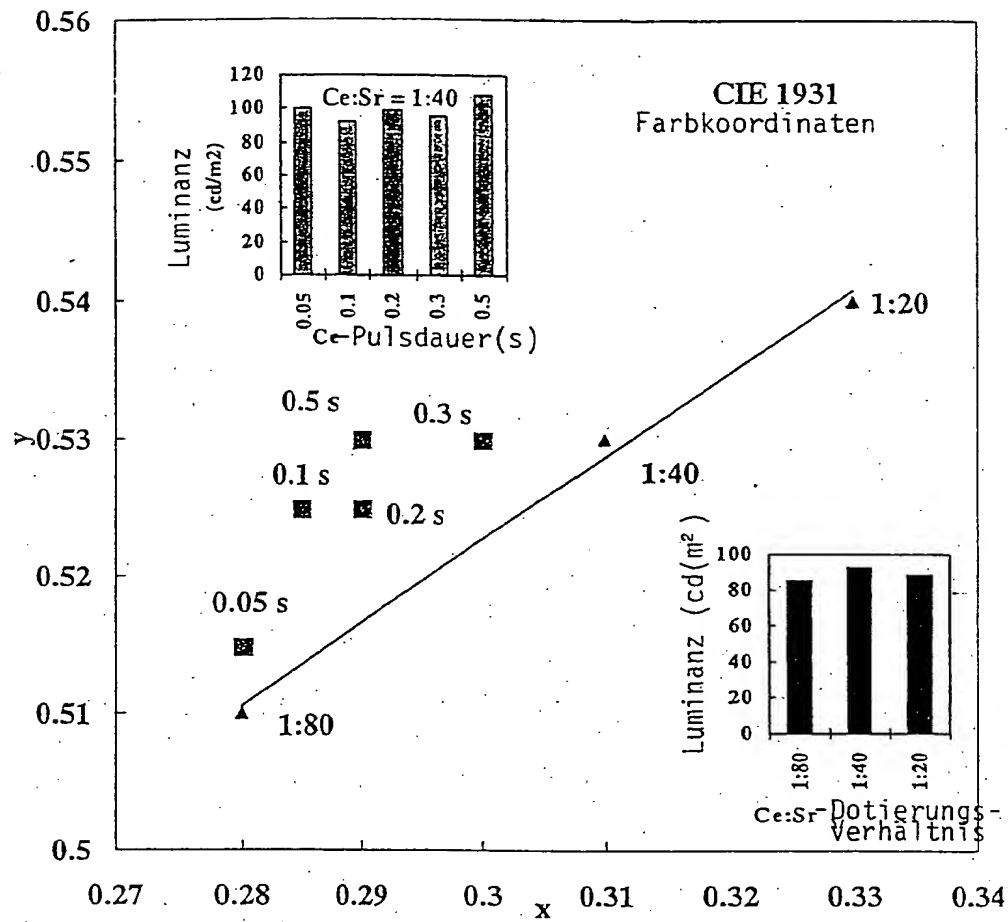


Fig. 4

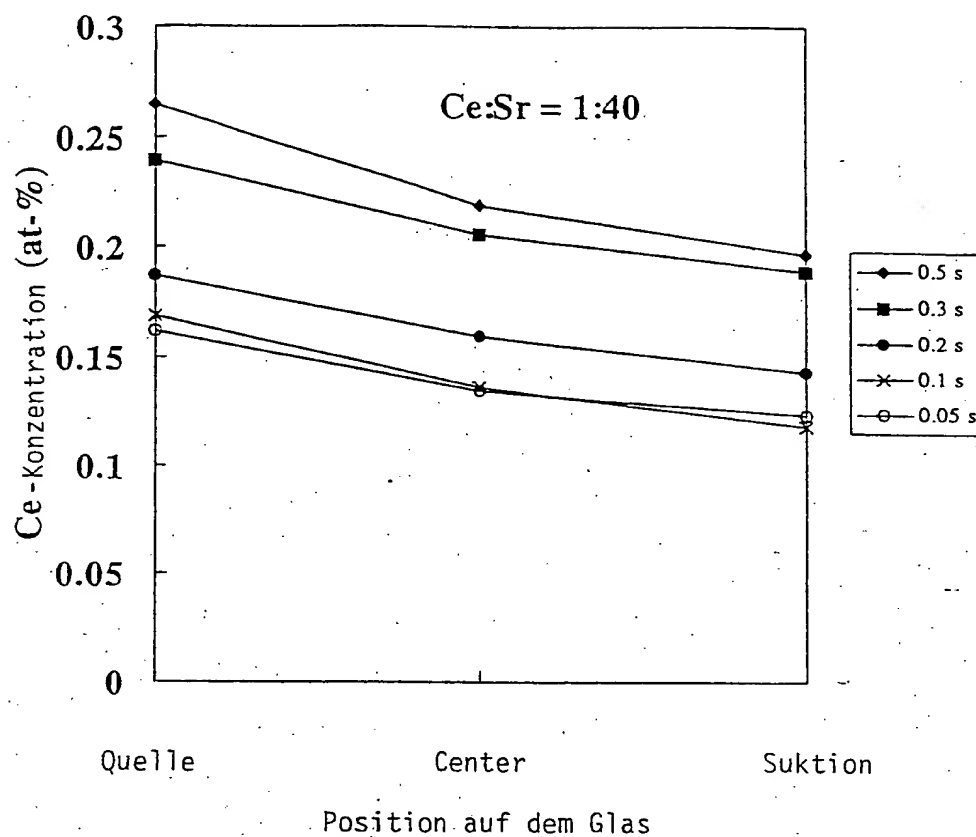


Fig. 5